

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-30703

(P2000-30703A)

(43) 公開日 平成12年1月28日 (2000.1.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 M 4/38		H 0 1 M 4/38	Z 5 H 0 0 3
4/02		4/02	D 5 H 0 1 4
4/40		4/40	5 H 0 2 9
4/46		4/46	
4/58		4/58	

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-150966	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成10年6月1日 (1998.6.1)	(72) 発明者	島村 治成 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平9-144873	(72) 発明者	岡村 一広 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(32) 優先日	平成9年6月3日 (1997.6.3)	(74) 代理人	100078204 弁理士 滝本 智之 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平10-123199		
(32) 優先日	平成10年5月6日 (1998.5.6)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用負極材料とそれら負極材料を用いた非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 安全性が高く、高容量でサイクル特性の優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 非水電解質二次電池用の負極材料として、固相Aのまわりを別の固相Bが包み込んだ複合粒子であり、固相Aはリチウム金属、もしくはリチウムと合金を形成することができる種類の元素、もしくはリチウムと合金を形成することができる元素を少なくとも一種以上含む固溶体または金属間化合物からなり、固相Bは固相Aを形成するリチウムまたはリチウムと合金化することが可能な少なくとも一種の元素を含む固溶体または金属間化合物によって形成されており、かつリチウムイオンと電子の混合導伝体であることで課題を解決する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 固相Aにより形成される核の周囲の全面または一部を、固相Bによって包み込んだ複合粒子であって、前記固相Aはリチウムまたはリチウムと合金化することが可能な少なくとも一種の元素、もしくはリチウムと合金化することが可能な前記元素を含む固溶体または金属間化合物からなり、前記固相Bは、前記固相Aとは組成が異なり、かつ前記固相Aを形成するリチウムまたはリチウムと合金化することが可能な少なくとも一種の元素を含む固溶体または金属間化合物からなる非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項2】 包晶現象により凝固析出した固相Aからなる核の周囲の全面または一部を包み込むように固相Bが形成された複合粒子からなる請求項1記載の非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項3】 固相Aおよび固相Bからなる複合粒子は、前記固相Bが、電子伝導性とリチウムイオン伝導性とを兼ね備えた請求項1記載の非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項4】 固相Aおよび固相Bからなる複合粒子において、前記固相Aがリチウムまたはリチウムと合金化することが可能な亜鉛、カドミウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、錫、鉛、アンチモンおよびヒスマスからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、もしくは前記リチウムと合金化することが可能な元素を含む固溶体または金属間化合物により形成された請求項1記載の非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項5】 固相Aおよび固相Bからなる複合粒子において、前記固相Bがアルカリ土類元素および遷移金属元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を含む固溶体または金属間化合物により形成された請求項1記載の非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項6】 固相Aおよび固相Bからなる複合粒子において、前記固相Aがケイ素により、かつ前記固相Bがニッケルケイ化物によって形成された請求項1記載の非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項7】 固相Aおよび固相Bからなる複合粒子において、前記固相Bの含有率が40重量%以上、95重量%以下の範囲である請求項1記載の非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項8】 固相Aおよび固相Bからなる複合粒子の平均粒径が、1 $\mu$ m以上、40 $\mu$ m以下の範囲であり、かつ比表面積が0.01m<sup>2</sup>・g<sup>-1</sup>以上、10m<sup>2</sup>・g<sup>-1</sup>以下の範囲である請求項6または7記載の非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項9】 固相Aおよび固相Bからなる複合粒子の表面に、前記固相Aが全表面積の5%以上、40%以下の範囲で露出している請求項6記載の非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項10】 請求項1乃至9のいずれかに記載された負極材料を用いた負極を備えた非水電解質二次電池。

【請求項11】 請求項1乃至9のいずれかに記載された負極材料に、炭素粉末を5重量%以上、80重量%以下の範囲内で添加した混合粉末を用いた負極を備えた非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機電解液や固体ポリマー電解質等を用いる非水電解質二次電池にかかり、特に、高容量で、安全面での信頼性が高く、サイクルによる放電容量の低下が少なく、かつ高率充放電特性が優れた新規な負極材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】負極活物質にリチウムを用いるいわゆるリチウムイオン電池は一般に起電力が高く、高エネルギー密度化が可能であるので、各種正極活物質との組合せの電池系が実用化され、コードレス機器及至ポータブル機器の小型軽量化に貢献している。これらの研究開発と実用化とは、放電が終れば、取り替える必要がある一次電池の分野だけでなく、充電することにより繰り返し再生させて放電できる二次電池の分野にも展開されている。リチウムは水と激しく反応し、水素を発生するので、リチウム電池においては、その電解質としては、リチウム塩を脱水した非プロトン性有機溶媒に溶解した有機電解液や固体ポリマー電解質等の非水電解質が用いられる。そこで、これらリチウム電池のことを非水電解質一次電池および非水電解質二次電池と称する場合がある。

【0003】非水電解質二次電池の正極活物質としては、当初五酸化バナジウムV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、二硫化チタンTiS<sub>2</sub>、二硫化モリブデンMoS<sub>2</sub>等の遷移金属元素の酸化物やカルコゲナイドが検討されたが、近年は、充放電によりリチウムイオンが放出と吸蔵とを繰り返してサイクル寿命特性が優れたリチウムとコバルト、リチウムとニッケルおよびリチウムとマンガンとの複合酸化物で、LiCoO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と示されるリチウム含有遷移金属元素の酸化物をベースとし、これら遷移金属元素の一部を他の元素で置換した数多くの酸化物やリチウム含有遷移金属元素のカルコゲナイド等が検討されている。

【0004】これらに対して、負極材料としては、活物質である金属リチウムをそのまま使えば、電位が最も卑になるので、エネルギー密度の面からは一番望ましい。しかしながら、充電の際に負極表面に比表面積が大きく活性な樹枝状または苔状結晶の金属リチウムが析出し、これらの結晶が電解液中の溶媒と反応して不活性化し易い。そのため容量が急速に低下するので、負極の金属リチウム量を予め多量に充填設定する必要があった。また、析出したデンドライトがセパレータを貫通し、内

部短絡を起こす恐れがあるので、安全性に問題があると共に、サイクル寿命が短いという欠点があった。

【0005】このような充電時のデンドライトの発生を抑制するために、 $\text{Li}-\text{Al}$ 合金や $\text{Li}$ と易融合金であるウッドメタルとの合金が負極材料として試みられた。このようなリチウムと合金化が可能な金属およびそれら金属を少なくとも一種含んだ合金の場合、初期の充放電サイクルの段階においては電気化学的に比較的高容量を示す。

【0006】しかしながら、充放電によりリチウムとの合金化とリチウムの脱離を繰り返すことによって、元来の骨格合金の結晶構造を維持してはいるが、相変化を生じたり、あるいは元素の骨格合金とは相違する結晶構造に変化してしまう場合がある。そのような場合、活物質のリチウムのホスト物質である金属または合金の粒子が膨脹、収縮を起こし、充放電サイクルの進行につれて、金属または合金の結晶粒に亀裂が入り、粒子の微細化が進む。この微細化現象は負極材料粒子間の電気抵抗を高め、充放電時の抵抗分極を増大させることにより、実用上満足できるサイクル寿命特性を発揮することができな

【0007】近年、充放電によりリチウムイオンが吸蔵、放出できる黒鉛などの炭素材をホスト物質として負極材料に用い、前述した例えばリチウム含有コバルト酸化物を正極材料として組み合わせ、有機電解液を用いた系がリチウム・イオン二次電池の各称ですでに実用化されている。

【0008】そして、さらに負極容量を増大させる目的で、特開平7-315822号公報に開示されているように、黒鉛化炭素質からなるホスト物質とこのホスト物質に組み込まれた例えばケイ素との複合物を負極材料に用いることが提案されている。この発明は、ケイ素単独をリチウムのホスト物質とする負極より、高容量化し、サイクル寿命も向上する。しかし、ケイ素と炭素との化学結合力が小さいためか、ケイ素内にリチウムが吸蔵されることによる体積膨脹をケイ素の周りの炭素によって完全に抑制することができず、満足できるサイクル寿命特性は達成できていない。

【0009】特開平7-315822号公報と同様に高容量で、長いサイクル寿命特性を達成するための負極材料として、 $\text{Fe}_2\text{Si}_3$ 、 $\text{FeSi}$ 、 $\text{FeSi}_2$ などの鉄のケイ化物が特開平5-159780号公報に、遷移元素であり、かつ非鉄金属元素の珪化物が特開平7-240201号公報に、さらに、4B族元素、PおよびSbの少なくとも一種の元素を含む金属間化合物からなり、それらの結晶構造が $\text{CaF}_2$ 型、 $\text{ZnS}$ 型および $\text{AlLiSi}$ 型のいずれかからなるホスト物質を負極材料として用いることが提案されている。

【0010】これらの発明は、結晶格子間に充電によりリチウムが吸蔵され、放電によりリチウムが放出される

負極材料であって、充放電を繰り返しても、骨格の結晶の膨脹、収縮はあまり認められない。したがって結晶粒の微細化は殆ど進まないの、良好なサイクル特性が期待される。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これら負極材料の結晶格子間に吸蔵、放出されるリチウム量には限界があり、高容量化の点で満足できる水準でなかったことが課題になっていた。

【0012】機器用電源としての非水電解質二次電池に対する要求には、高容量であり、サイクル寿命が長いこととともに、高率で充放電できる特性が望まれる。すなわち、いかに高容量であっても、高率充放電特性が劣っておれば、用途によっては電源を小型軽量化することが不可能になる場合があるからである。

【0013】非水電解質二次電池において、負極材料の高率充放電特性を向上させるためには、その粒子表面の電気化学的活性度が重要な因子になる。例えば、ケイ素をホスト物質とする負極材料においては、高率での充放電時における電荷移動反応で、ケイ素は多くのリチウムを吸蔵、放出する能力が高いので、有利であると考えられる。これに対して、前述した各種ケイ化物等を負極材料とした場合、電子およびリチウムイオンの混合伝導体としての機能から、充放電時の酸化還元反応が基本的に優れており、サイクル特性は期待できるが、リチウムの吸蔵、放出能力が相対的に小さいために、高率充放電特性も劣るという課題があった。

【0014】本発明は、安全面からの高信頼性、高容量で、サイクルによる放電容量の低下が少なく、かつ高率充放電特性が優れた新規な非水電解質二次電池用負極材料を提供せんとするものである。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は、固相Aにより形成される核の周囲の全面または一部を固相Bによって包み込んだ複合粒子であって、この固相Aはリチウムまたはリチウムと合金化することが可能な少なくとも一種の元素、もしくは、リチウムと合金化することが可能な元素を含む固溶体または金属間化合物からなり、固相Bは固相Aとは組成が異なり、かつ固相Aを形成するリチウムまたはリチウムと合金化することが可能な少なくとも一種の元素を含む固溶体または金属間化合物からなる非水電解質二次電池用負極材料を用いることにより、安全面の信頼性を確保し、高容量で、サイクルによる放電容量の低下が少なく、かつ高率充放電特性が優れた非水電解質二次電池を実現することに成功したものである。

【0016】具体的には本発明による負極材料としては、固相Aおよび固相Bからなる複合粒子において、固相Aが、リチウムまたはリチウムと合金化することが可能な元素として、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウ

ム、錫、鉛、アンチモンおよびビスマスからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、もしくはこれら元素を少なくとも一種含む固溶体または金属間化合物により形成され、かつ固相 B がアルカリ土類金属元素および遷移金属元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を含む固溶体または金属間化合物によって形成されることにより達成されたものである。

#### 【発明の実施の形態】

【0017】本発明について実施例をもって、図および表を引用しながら以下詳細に説明する。

#### 【0018】（実施例 1）

##### （1）負極材料用粉末の調製

所定の比率の金属リチウムとリチウムと合金化することが可能な粒状の元素材料をアルミナ坩堝内に秤取し、乾燥アルゴン雰囲気下の電気炉で適切な融解温度まで加熱し、その温度に 1 h 保持する。その後融解物を電気炉内で室温まで冷却する。凝固したインゴットを常法により機械的に粉砕し、粒径  $150\mu\text{m}$  以下の粉末とする。

##### 【0019】（2）調製粉末の断面の分析

硬化剤を添加したエポキシ樹脂中に調製した負極材料用粉末を加えて練合分散させてから充分脱気した後、硬化させて負極材料粉末をエポキシ樹脂で包埋する。

【0020】負極材料用粉末が分散しているエポキシ樹脂のブロックを、乾燥アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で鋸で切断し、その断面を研磨する。研磨面を日本電子製の JXA-8600MX 装置を用い、電子式プローブによる精密分析 (EPMA) により、負極材料粉末の断面組成を分析した。

##### 【0021】（3）試料粉末の電子伝導度の測定

試料粉末  $3.0\text{g}$  を秤取し、金属製ダイを底部にはめ込んだ内径  $25\text{mm}$  のプラスチック製円筒型に入れる。円柱型金属製ロッドを円筒型内に挿入し、 $408\text{kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$  の圧力で加圧した状態で試料上下の金型ダイ間の電気抵抗値を三菱化学製の LORESTA-SP (MCPT500) により測定し、この値から電子伝導度を求めた。

##### 【0022】（4）試料粉末のイオン伝導度の測定

試料粉末  $3.0\text{g}$  を秤取し、内径  $10\text{mm}$  のプラスチック製円筒型に入れ、圧力  $2546\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$  でペレットを成型する。成型したペレットの上下面に約  $1.0\text{mm}$  厚の組成  $0.01\text{Li}_3\text{PO}_4 + 0.63\text{Li}_2\text{S} + 0.36\text{SiS}_2$  で示されるリチウムイオン伝導性のガラス状固体電解質で、さらにそれらの外側を約  $1\text{mm}$  厚の金属リチウム片で挟み込む。上下面を  $5093\text{kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$  で加圧した状態で U. K. のソーラートロン社

製 AC インピーダンス測定装置により抵抗値を測定し、その測定値からリチウムイオン伝導度を求める。

#### 【0023】（5）負極材料の充放電特性の評価

図 1 に示される R2016 サイズ (直径  $20.0\text{mm}$ 、総高  $1.6\text{mm}$ ) のコイン型試験セルを作製して、負極材料の充放電容量等の電気化学的特性を測定して評価した。

【0024】図 1 において、ステンレス鋼板製のセルケース 1 およびカバー 2 間はポリプロピレン製ガスケット 7 を介して液密気密にシールされている。

【0025】負極材料成型極 5 は、セルケース 1 の内底面に溶接されたステンレス鋼製エキスパンデッドメタルからなる集電体 3 と一体成型されている。カバー 2 内面には円板状金属リチウム極 4 が圧着されている。

【0026】負極材料成型極 5 と金属リチウム極 4 との間は微孔性ポリプロピレン膜からなるセパレータ 6 により隔離され、極間、負極材料成型極 5 およびセパレータ 6 内に有機電解液が含浸されている。

【0027】負極材料成型極 5 は負極材料粉末 8 5 重量部に対し、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン 10 重量部と導電剤としてのアセチレンブラック 5 重量部とを混合した合剤の所定量を集電体 3 上に一体成型した。セルケース 1 内に成型された負極材料成型極 5 を  $80^\circ\text{C}$  で十分減圧乾燥したのち、試験セルを組み立てる。

【0028】有機電解液としてはエチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) との等体積混合溶媒に電解質である溶質の六フッ化リン酸リチウム、 $\text{LiPF}_6$  を溶解させ、 $1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  の濃度としたものを用いた。

【0029】試験セルは、一般的なコイン型リチウム一次電池例えば CR2016 型の二酸化マンガン・リチウム電池の二酸化マンガン正極を負極材料成型極に置き換えた構造と理解すればよい。

【0030】試験セルの充放電効率は、 $20^\circ\text{C}$  において、充電および放電とも電流密度  $0.5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  の定電流でまず  $3.0\text{V}$  になるまで放電した後、 $0\text{V}$  になるまで充電する。このような条件で、充放電を 50 サイクル繰り返した。

【0031】表 1 に負極材料調製時の原材料の混合比率、加熱温度、調製負極材料の固相 A と固相 B との組成および固相 B の電子伝導度とイオン伝導度をまとめて示す。

#### 【0032】

#### 【表 1】

10

20

30

40

種 類	原材料混合比率 (at. %)		加熱温度 (℃)	負極材料の組成		負極材料固相 B の伝導度 ( $S \cdot cm^{-1}$ )	
	I	II		固相 A	固相 B	電子伝導度	イオン伝導度
試料 No. 1	Li : 67	Al : 33	600	Li	$Li_2Al$	$10^0$ の $t-t'$	$10^{-5}$ の $t-t'$
" 2	Li : 75	Cd : 25	400	Li	$Li_3Cd$	"	"
" 3	Li : 80	Bi : 20	1200	Li	$Li_3Bi$	"	"
" 4	Li : 82	Sn : 18	800	Li	$Li_4Sn$	"	"
" 5	Li : 50	Zn : 50	500	Li	$LiZn$	"	"
" 6	Li : 80	Tl : 20	400	Li	$Li_4Tl$	"	"
" 7	Li : 80	Pb : 20	750	Li	$Li_4Pb$	"	"
" 8	Li : 60	In : 40	500	Li	$LiIn$	"	"

【0033】

\* \* 【表 2】

種 類	負極材料組成		初 期 サ イ ク ル			50 サ イ ク ル			放電容量 維持率 (%)
			充電容量 ( $mAh \cdot cm^{-2}$ )	放電容量 ( $mAh \cdot cm^{-2}$ )	充放電 効 率 (%)	充電容量 ( $mAh \cdot cm^{-2}$ )	放電容量 ( $mAh \cdot cm^{-2}$ )	充放電 効 率 (%)	
	固相 A	固相 B							
試料 No. 1	Li	$Li_2Al$	698	650	93	645	501	78	77
" 2	Li	$Li_3Cd$	773	665	82	631	606	96	91
" 3	Li	$Li_3Bi$	736	670	91	650	514	78	77
" 4	Li	$Li_4Sn$	740	688	93	678	529	78	77
" 5	Li	$LiZn$	712	655	92	634	602	95	92
" 6	Li	$Li_4Tl$	717	667	93	639	505	79	76
" 7	Li	$Li_4Pb$	794	715	90	700	560	80	78
" 8	Li	$LiIn$	775	705	91	691	560	81	79
従来例 1	Si		5600	840	15	10	1	10	0
" 2	Si + C		2300	599	26	105	16	15	0
" 3	C (天然黒鉛)		490	448	91	446	445	100	99
" 4	$Mg_2Si$		1120	461	41	451	449	100	97

【0034】また、表 2 に調製した負極材料の試験セルにより測定した初期サイクルおよび 50 サイクル目の充電容量、放電容量、充放電効率 (放電容量 / 充電容量  $\times$  100) および放電容量変化率 (50 サイクル目放電容量 / 初期サイクル放電容量  $\times$  100) をまとめて示す。

【0035】なお、本発明の実施例の各試料と比較するため、次に示す充放電により、リチウムイオンを吸蔵および放出を繰り返すことができるホスト物質を用いて同じ条件で負極材料成型極を成型し、同様に試験セルを製作し、同じ条件で充放電サイクル試験をした。それらの結果を表 2 に併せて示す。

【0036】従来例 1 : 粒径 150  $\mu m$  以下のケイ素粉末

従来例 2 : ケイ素粉末とナフタレンピッチとの混合物をアルミナ坩堝に入れ、アルゴン雰囲気下の電気炉で 1000℃ で 1 h 加熱する。

【0037】室温まで冷却した後、機械的に粉碎して粒径 150  $\mu m$  以下の粉末を得た。試料粉末はケイ素と炭素とが緩やかに結合した複合物であることを、解析手段により確認した。

【0038】従来例 3 : 粒径 150  $\mu m$  以下の天然黒鉛粉末

従来例 4 : 粒径 150  $\mu m$  以下の金属間化合物  $Mg_2Si$

i 粉末

【0039】表 1 に示したように、本発明による実施例 1 における試料 No. 1 ~ 8 は EPMA による分析で、すべての試料が核を形成する固相 A が金属リチウムからなり、その周囲を包み込むようにリチウムとリチウムと合金化が可能な各元素との金属間化合物からなる固相 B が形成された複合粒子であることが確認された。

【0040】固相 B を形成している金属間化合物を別途調製し、その粉末の電子伝導度とリチウムイオン伝導度とを測定したところ、表 1 から明らかなように固相 B はすべて混合伝導体であると推察される。

【0041】そして、実施例 1 における各試料粉末は包晶現象によって形成された複合粒子であった。

【0042】各試料粉末の初期サイクルの放電容量は少なくとも 650  $mAh \cdot cm^{-2}$  で、従来例 1 のケイ素および従来例 2 のケイ素と炭素との複合物とほぼ同じ水準であり、従来例 3 の天然黒鉛および従来例 4 の  $Mg_2Si$  より高容量であることがわかる。

【0043】また、実施例 1 の各試料の初期サイクルの充放電効率は共に従来例 3 の天然黒鉛による負極材料と同等の少なくとも 90% を示した。

【0044】50 サイクル目の放電容量を比較すると、初期サイクルで放電容量が大きかった従来例 1 および 2

は50サイクル経過後放電容量が激減しているのに対し、従来例3および4の天然黒鉛および $Mg_2Si$ は殆ど放電容量が変化しなかった。これらに対して、本発明による実施例1の各試料は放電容量維持率が少なくとも75%を保持しており、従来例3および4より放電容量が10~30%程度大きかった。

【0045】本発明による固相Aおよび固相Bからなる複合粒子である負極材料において、固相Aを形成している金属リチウムは元来容量密度は高いが、サイクルによる放電容量の低下は顕著である。これに対して、固相Bを形成するLiと各元素との金属間化合物は混合伝導体であり、サイクル特性は優れているが、容量密度は余り高くない。ところが、固相Aと固相Bとからなる複合粒子を負極材料に用いることにより、サイクル特性が優れた固相Bの存在により、固相Aを形成する高容量密度の金属リチウムの充放電サイクルによる放電容量の低下を抑制して相互補完したものと考えられる。

【0046】本発明による実施例1における各複合粒子は、活物質であるLiが金属または金属間化合物として予め含有されているので、実際の二次電池に適用するには、充電状態に相当する $V_2O_5$ や $TiS_2$ や $MoS_2$ 等の遷移金属元素の酸化物またはカルコゲナイドを正極材料として選び、有機電解液を含浸させて組み立て、まず放電から始まる系の負極材料として用いるのに適している。

【0047】(実施例2) 実施例1における各負極材料は調製時に予めLi活物質を含有させた固相Aおよび固

相Bからなる複合粒子であった。実施例2においては、粒子の核には、充放電により吸蔵、放出するリチウムイオン量が多い固相Aにより形成させ、その周囲を、固相Aのリチウムイオンの吸蔵、放出量には及ばないが、サイクルの進行につれて放電容量が低下し難いサイクル特性が優れた固相Bにより包み込んだ複合粒子について検討した。

【0048】(1) 負極材料粉末の調製  
所定比率のリチウムと合金化することが可能な2種類の粒状の元素材料を用い、適切な融解温度に加熱したのち、実施例1と同様に試料粉末を調製する。

【0049】(2) 調製粉末の断面の分析、試料粉末の電子伝導度およびイオン伝導度の測定  
実施例1に準じて分析・測定した。

【0050】(3) 負極材料の充放電特性の評価  
実施例1と同様に負極成型極を成型した後、実施例1と同じ条件で試験セルを作製した。

【0051】その後、実施例1と同じ条件で充放電を50サイクル繰り返した。実施例1と相違するのは初め放電から開始するのではなく、初充電から試験を開始する点である。

【0052】負極材料調製時の原材料の混合比率、加熱温度、調製負極材料の固相Aと固相Bとの組成および固相Bの電子伝導度とイオン伝導度をまとめて表3、表4に示す。

【0053】

【表3】

種 類	原材料混合比率 (at. %)		加熱温度 (°C)	負極材料の組成		負極材料固相 B の伝導度 (S·cm <sup>-1</sup> )	
	I	II		固相 A	固相 B	電子伝導度	イオン伝導度
試料 No. 9	Al : 67	Ba : 33	1100	BaAl <sub>4</sub>	BaAl <sub>2</sub>	10 <sup>0</sup> の t - f -	10 <sup>-4</sup> の t - f -
" 10	Al : 80	Ca : 20	970	CaAl <sub>2</sub>	CaAl <sub>4</sub>	"	"
" 11	Al : 80	Ce : 20	1300	CeAl <sub>2</sub>	CeAl <sub>4</sub>	"	10 <sup>-5</sup> の t - f -
" 12	Al : 82	Co : 18	1150	Co <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> Al <sub>4</sub>	"	10 <sup>-4</sup> の t - f -
" 13	Al : 80	Cr : 20	1150	CrAl <sub>3</sub>	CrAl <sub>4</sub>	"	"
" 14	Al : 75	Fe : 25	1200	Fe <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	FeAl <sub>3</sub>	"	"
" 15	Al : 77	Mn : 23	1140	Mn-Al <sub>3</sub> s.	MnAl <sub>3</sub>	"	"
" 16	Al : 75	Ni : 25	1120	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	NiAl <sub>3</sub>	"	"
" 17	Al : 75	Pd : 25	920	Pd <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	PdAl <sub>3</sub>	"	"
" 18	Al : 84	Te : 16	810	Al <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	Al <sub>3</sub> Te	"	"
" 19	Al : 75	Th : 25	1450	Al-Ths. s.	ThAl <sub>3</sub>	"	"
" 20	Al : 75	Ti : 25	1380	Ti-Al <sub>3</sub> s.	TiAl <sub>3</sub>	"	"
" 21	Al : 75	V : 25	1430	V <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	VAl <sub>3</sub>	"	"
" 22	Al : 93	W : 7	1280	WAl <sub>3</sub>	WAl <sub>1,2</sub>	"	10 <sup>-4</sup> の t - f -
" 23	Ba : 20	Mg : 80	680	Mg <sub>9</sub> Ba	Mg <sub>4</sub> Ba	"	"
" 24	Ba : 50	Pb : 50	900	Ba <sub>2</sub> Pb	BaPb	"	10 <sup>-3</sup> の t - f -
" 25	Ba : 83	Sn : 17	700	BaSn <sub>3</sub>	BaSn <sub>5</sub>	"	10 <sup>-4</sup> の t - f -
" 26	Bi : 75	Ca : 25	680	BaCa <sub>3</sub>	Bi <sub>3</sub> Ca	"	"
" 27	Bi : 67	Ce : 33	1350	BiCe	Bi <sub>2</sub> Ce	"	"
" 28	Bi : 75	Ni : 25	780	NiBi	NiBi <sub>3</sub>	"	"
" 29	Bi : 67	Rh : 33	850	RhBi	RhBi <sub>2</sub>	"	10 <sup>-5</sup> の t - f -
" 30	Ca : 67	Si : 33	1000	CaSi	Ca <sub>2</sub> Si	"	10 <sup>-3</sup> の t - f -
" 31	Ca : 33	Si : 67	1190	CaSi	CaSi <sub>2</sub>	"	10 <sup>-4</sup> の t - f -
" 32	Ca : 25	Tl : 75	570	Ca <sub>3</sub> Tl <sub>4</sub>	CaTl <sub>3</sub>	"	10 <sup>-5</sup> の t - f -
" 33	Ca : 50	Zn : 50	670	CaZn <sub>2</sub>	CaZn	"	10 <sup>-4</sup> の t - f -
" 34	Cu : 25	Cd : 75	570	Cu <sub>5</sub> Cd <sub>8</sub>	CuCd <sub>3</sub>	"	10 <sup>-5</sup> の t - f -
" 35	Mg : 67	Ce : 33	820	Mg <sub>3</sub> Ce	Mg <sub>2</sub> Ce	"	10 <sup>-3</sup> の t - f -
" 36	Zn : 8	Ce : 92	1000	CeZn <sub>5</sub>	CeZn <sub>1,1</sub>	"	10 <sup>-5</sup> の t - f -
" 37	Co : 40	Ge : 60	980	CoGe	Co <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub>	"	10 <sup>-5</sup> の t - f -
" 38	Co : 33	Sb : 67	1100	CoSb	CoSb <sub>2</sub>	"	10 <sup>-3</sup> の t - f -
" 39	Co : 33	Sn : 67	1100	CoSn	CoSn <sub>2</sub>	"	"
" 40	Cr : 33	Sb : 67	1000	CrSb	CrSb <sub>2</sub>	"	10 <sup>-4</sup> の t - f -
" 41	Cu : 68	Sb : 32	670	Sb-Cus. s.	Cu <sub>2</sub> Sb	"	10 <sup>-5</sup> の t - f -
" 42	Fe : 33	Sb : 67	950	Fe-Sbs. s.	FeSb <sub>2</sub>	"	"
" 43	Ni : 20	Ga : 80	900	Ni <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub>	NiGa <sub>4</sub>	"	"
" 44	Pr : 50	Ca : 50	1250	PrGa <sub>2</sub>	PrGa	"	10 <sup>-6</sup> の t - f -

【0054】

【表4】

種 類	原材料混合比率 (at.%)		加熱温度 (℃)	負極材料の組成		負極材料固相Bの伝導度(S・cm <sup>-1</sup> )	
	I	II		固相A	固相B	電子伝導度	イオン伝導度
試料No45	Ga : 25	Te : 75	650	Ga <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	GaTe <sub>3</sub>	10 <sup>0</sup> のt-f-	10 <sup>-5</sup> のt-f-
" 46	Mn : 60	Ge : 40	980	Mn <sub>6</sub> Ge <sub>3</sub>	Mn <sub>3</sub> Ge <sub>2</sub>	"	10 <sup>-6</sup> のt-f-
" 47	Ni : 50	Ge : 50	950	Ni-Ces. s.	NiGe	"	10 <sup>-4</sup> のt-f-
" 48	Zr : 75	Ge : 25	2200	Zr <sub>2</sub> Ge	Zr <sub>3</sub> Ge	"	10 <sup>-5</sup> のt-f-
" 49	Mn : 75	In : 25	1000	Mn-In s. s.	Mn <sub>3</sub> In	"	"
" 50	Ni : 50	In : 50	970	Ni-In s. s.	NiIn	"	10 <sup>-4</sup> のt-f-
" 51	In : 28	Te : 72	650	In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	In <sub>3</sub> Te <sub>3</sub>	"	10 <sup>-5</sup> のt-f-
" 52	Mg : 90	La : 10	760	Mg <sub>3</sub> La	Mg <sub>9</sub> La	"	"
" 53	La : 33	Sb : 67	1350	LaSb	LaSb <sub>2</sub>	"	10 <sup>-4</sup> のt-f-
" 54	La : 8	Zn : 92	1000	LaZn <sub>3</sub>	LaZn <sub>13</sub>	"	10 <sup>-5</sup> のt-f-
" 55	Mg : 67	Ni : 33	900	MgNi <sub>2</sub>	Mg <sub>2</sub> Ni	"	"
" 56	Mg : 90	Pr : 10	720	Mg <sub>3</sub> Pr	Mg <sub>9</sub> Pr	"	"
" 57	Mg : 75	Sr : 25	700	Mg <sub>3</sub> Sr	Mg <sub>9</sub> Sr	"	"
" 58	Mg : 50	Zn : 50	570	MgZn <sub>2</sub>	MgZn	"	10 <sup>-3</sup> のt-f-
" 59	Mn : 77	Si : 23	1160	Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	Mn <sub>3</sub> Si	"	10 <sup>-5</sup> のt-f-
" 60	Mn : 33	Sn : 67	730	Mn <sub>2</sub> Sn	MnSn <sub>2</sub>	"	10 <sup>-4</sup> のt-f-
" 61	Mo : 50	Ni : 50	1750	Mo	MoNi	"	10 <sup>-3</sup> のt-f-
" 62	Mo : 75	Si : 25	2200	Mo <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	Mo <sub>3</sub> Si	"	10 <sup>-4</sup> のt-f-
" 63	Mo : 67	Zr : 33	2150	Mo	ZrMo <sub>2</sub>	"	10 <sup>-5</sup> のt-f-
" 64	Ni : 32	Sb : 68	1060	NiSb	NiSb <sub>2</sub>	"	"
" 65	Ni : 20.4	Si : 79.6	1250	Si	NiSi <sub>2</sub>	"	10 <sup>-6</sup> のt-f-
" 66	Ni : 43	Sn : 57	1160	Ni <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub>	"	10 <sup>-5</sup> のt-f-
" 67	Pd : 50	Pb : 50	680	Pd <sub>3</sub> Pb <sub>2</sub>	PdPb	"	10 <sup>-6</sup> のt-f-
" 68	Pr : 67	Tl : 33	1100	PrTl	Pr <sub>2</sub> Tl	"	10 <sup>-5</sup> のt-f-
" 69	Tl : 40	Se : 60	330	TlSe	Tl <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	"	"
" 70	Zr : 33	Si : 67	570	ZrSi	ZrSi <sub>2</sub>	"	"
" 71	Sn : 83	Sr : 17	580	SrSn <sub>3</sub>	SrSn <sub>8</sub>	"	"
" 72	Zr : 33	Sn : 67	1570	Zr <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	ZrSn <sub>2</sub>	"	"
" 73	Tl : 50	Te : 50	370	Tl <sub>3</sub> Te <sub>2</sub>	TlTe	"	"

【0055】次いで、調製した負極材料の試験セルにより測定した初期サイクルおよび50サイクル目の充電容量、放電容量、充放電効率および放電容量維持率をまと

めて表5、表6に示す。

【0056】

【表5】



種 類	負極材料組成		初 期 サ イ ク ル			50 サ イ ク ル			放電容量 維持率 (%)
			充電容量 (mAh·cm <sup>-2</sup> )	放電容量 (mAh·cm <sup>-2</sup> )	充放電 効 率 (%)	充電容量 (mAh·cm <sup>-2</sup> )	放電容量 (mAh·cm <sup>-2</sup> )	充放電 効 率 (%)	
	固相 A	固相 B							
試料 No 9	BaAl <sub>4</sub>	BaAl <sub>2</sub>	1200	1100	92	1050	1000	95	91
" 10	CaAl <sub>2</sub>	CaAl <sub>4</sub>	1180	1090	92	1043	998	96	92
" 11	CaAl <sub>2</sub>	CaAl <sub>4</sub>	1225	1115	91	1085	1042	96	93
" 12	Co <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> Al <sub>9</sub>	1237	1126	91	1103	1059	96	94
" 13	CrAl <sub>2</sub>	CrAl <sub>4</sub>	1234	1098	89	1040	998	96	91
" 14	Fe <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	FeAl <sub>3</sub>	1111	1020	92	992	945	95	93
" 15	Mn-Als. s.	MnAl <sub>3</sub>	1120	1010	90	1001	950	95	94
" 16	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	NiAl <sub>3</sub>	1170	1088	93	1045	1003	96	92
" 17	Pd <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	PdAl <sub>3</sub>	1163	1070	92	1027	996	97	93
" 18	Al <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> Te	1322	1150	87	1092	863	79	75
" 19	Al-Ths. s.	ThAl <sub>3</sub>	1341	1220	91	1186	1150	97	94
" 20	Ti-Als. s.	TiAl <sub>3</sub>	1271	1100	87	1045	1001	96	91
" 21	V <sub>3</sub> Al <sub>5</sub>	VAl <sub>3</sub>	1310	1170	89	1099	1063	97	91
" 22	WAl <sub>5</sub>	WAl <sub>1.2</sub>	1421	1250	88	1228	1167	95	93
" 23	Mg <sub>9</sub> Ba	Mg <sub>4</sub> Ba	945	810	86	802	765	95	94
" 24	Ba <sub>2</sub> Pb	BaPb	1178	1060	90	1042	990	95	93
" 25	BaSn <sub>3</sub>	BaSn <sub>5</sub>	1422	1280	90	1258	1195	95	93
" 26	BiCa <sub>3</sub>	Bi <sub>3</sub> Ca	1299	1143	88	1123	1067	95	93
" 27	BiCe	Bi <sub>2</sub> Ce	1582	1250	79	1210	1163	96	93
" 28	NiBi	NiBi <sub>2</sub>	1420	1150	81	1138	1081	95	94
" 29	RhBi	RhBi <sub>2</sub>	1465	1143	78	1107	1052	95	92
" 30	CaSi	Ca <sub>2</sub> Si	1150	1020	89	956	918	96	90
" 31	CaSi	CaSi <sub>2</sub>	1210	1065	88	1020	970	95	91
" 32	Ca <sub>3</sub> Tl <sub>4</sub>	CaTl <sub>3</sub>	1326	1180	89	1145	1099	96	93
" 33	CaZn <sub>2</sub>	CaZn	1310	1100	84	1108	1050	95	95
" 34	Cu <sub>5</sub> Cd <sub>6</sub>	CuCd <sub>3</sub>	1375	1210	88	1148	1113	97	92
" 35	Mg <sub>3</sub> Ce	Mg <sub>2</sub> Ce	709	610	86	577	554	96	91
" 36	CeZn <sub>9</sub>	CeZn <sub>11</sub>	1469	1190	81	1165	1107	95	93
" 37	CoGe	Co <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub>	1428	1157	81	1127	1082	96	94
" 38	CoSb	CoSb <sub>2</sub>	1511	1250	83	1173	1138	97	91
" 39	CoSn	CoSn <sub>2</sub>	1463	1212	83	1175	1139	97	94
" 40	CrSb	CrSb <sub>2</sub>	1320	1050	80	1039	998	96	95
" 41	Sb-Cus. s.	Cu <sub>2</sub> Sb	1290	1070	83	1014	974	96	91
" 42	Fe-Sbs. s.	FeSb <sub>2</sub>	1390	1209	87	1184	1137	96	94
" 43	Ni <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub>	NiGa <sub>4</sub>	1458	1123	77	1111	1056	95	94
" 44	PrGa <sub>2</sub>	PrGa	1748	1311	75	1312	1246	95	95

種 類	負極材料組成		初 期 サ イ ク ル			50 サ イ ク ル			放電容量 維持率
	固相A	固相B	充電容量 (mAh·cm <sup>-2</sup> )	放電容量 (mAh·cm <sup>-2</sup> )	充放電 効 率 (%)	充電容量 (mAh·cm <sup>-2</sup> )	放電容量 (mAh·cm <sup>-2</sup> )	充放電 効 率 (%)	
試料No.45	Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub>	CaFe <sub>3</sub>	1660	1295	78	1184	971	82	75
" 46	Mn <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub>	Mn <sub>3</sub> Ge <sub>2</sub>	1987	1351	68	1324	1271	96	94
" 47	Ni-Ge <sub>3</sub> s. s.	NiGe	1686	1366	81	1341	1301	97	95
" 48	Zr <sub>2</sub> Ge	Zr <sub>3</sub> Ge	1701	1157	68	1133	1088	96	94
" 49	Mn-In <sub>3</sub> s. s.	Mn <sub>3</sub> In	1397	1201	86	1159	1113	96	93
" 50	Ni-In <sub>3</sub> s. s.	NiIn	1296	1089	84	1075	1021	95	94
" 51	In <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub>	In <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub>	1609	1223	76	1168	911	78	75
" 52	Mg <sub>3</sub> La	Mg <sub>2</sub> La	923	714	77	684	650	95	91
" 53	LaSb	LaSb <sub>2</sub>	1360	1156	85	1144	1098	96	95
" 54	LaZn <sub>3</sub>	LaZn <sub>13</sub>	1172	1055	90	1044	992	95	94
" 55	MgNi <sub>2</sub>	Mg <sub>2</sub> Ni	726	610	84	578	561	97	92
" 56	Mg <sub>3</sub> Pr	Mg <sub>2</sub> Pr	912	786	86	753	715	95	91
" 57	Mg <sub>2</sub> Sr	Mg <sub>3</sub> Sr	827	727	88	689	662	96	91
" 58	MgZn <sub>2</sub>	MgZn	1323	1115	84	1089	1055	96	95
" 59	Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	Mn <sub>3</sub> Si	1451	1277	88	1250	1213	97	95
" 60	Mn <sub>2</sub> Sn	MnSn <sub>2</sub>	1211	1050	87	1039	987	95	94
" 61	Mo	MoNi	763	641	84	608	583	96	91
" 62	Mo <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	Mo <sub>3</sub> Si	1425	1233	87	1211	981	81	80
" 63	Mo	ZrMo <sub>2</sub>	794	699	88	681	667	98	95
" 64	NiSb	NiSb <sub>2</sub>	1488	1255	84	1246	1196	96	95
" 65	Si	NiSi <sub>2</sub>	1611	1450	90	1496	1421	95	98
" 66	Ni <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	Ni <sub>2</sub> Sn <sub>4</sub>	1588	1399	88	1355	1301	89	93
" 67	Pd <sub>3</sub> Pb <sub>2</sub>	PdPb	1509	1298	86	1223	1186	97	91
" 68	PrTi	Pr <sub>2</sub> Ti	1579	1405	89	1345	1278	95	91
" 69	TiSe	Ti <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	1356	1167	86	1124	888	79	76
" 70	ZrSi	ZrSi <sub>2</sub>	1795	1401	78	1357	1289	95	92
" 71	SrSn <sub>3</sub>	SrSn <sub>5</sub>	1609	1384	86	1311	1259	96	91
" 72	Zr <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	ZrSn <sub>2</sub>	1421	1114	78	1084	1051	97	94
" 73	Tl <sub>3</sub> Te <sub>2</sub>	TlTe	1633	1321	81	1342	1074	80	81

【0058】なお、表3、表4および表5、表6の組成のなかで、例えば試料No. 15の固相Aのように、Mn-Al s. s. と示したのは、MnとAlとの固溶体を意味する。試料No. 19, 20, 41, 42, 47, 49および50の場合も同様に固溶体を意味する。試料No. 61, 63および65の固相AはそれぞれMoおよびSiの単独の元素によって形成されている以外は、固相Aおよび固相Bが二種の元素からなる金属間化合物により形成されていた。

【0059】実施例2における各試料は、実施例1と同様に包晶現象によって固相Aからなる核の周囲を包み込むように固相Bが形成された複合粒子であった。また、固相Bは表3、表4に示されるように、実施例1の各試料と同様に電子伝導性とリチウムイオン伝導性を兼ね備えた混合伝導体であった。

【0060】表5、表6から実施例2における各試料の初期サイクルの放電容量は表2に示された従来例1~4の場合よりすべて大きく、特に試料No. 23, 35, 50

52, 55, 56, 57, 61および63の8種類を除けば、少なくとも1000mAh·cm<sup>-3</sup>の値を示した。これらの高容量の負極材料は、固相Aにおいて活物質のLiと合金化することが可能な元素として、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、錫、鉛、アンチモンおよびビスマスからなる群から選ばれた少なくとも一種が含まれている。そして、それらのなかで、固相Aからなる核がケイ素で形成されている試料No. 65が最高の放電容量(1450mAh·cm<sup>-3</sup>)を示した。

【0061】初期サイクルにおける本発明による実施例2の各試料すべてが少なくとも75%を示し、従来例1のケイ素や従来例2のケイ素と炭素との複合物や従来例4のMg<sub>2</sub>Siより高かった。従来例3の天然黒鉛の91%には及ばないものも多かったが、これと同等またはそれ以上の試料(例えば試料No. 9~12, 14, 16, 17および19)も相当数認められた。

【0062】放電容量維持率は実施例1と同様に少なく

とも75%は保持し、多くの試料が90%代を示した。これは従来例3の天然黒鉛および従来例4の $Mg_2Si$ には及ばないまでも、従来例1のケイ素および従来例2のケイ素と炭素との複合物よりもサイクルによる放電容量の低下が圧倒的に低いことを示している。

【0063】初期サイクルおよび50サイクル目の充放電特性から、本発明による固相Aおよび固相Bからなる複合粒子において、固相Aが前述したように、充放電により吸蔵、放出するリチウム量が大きい亜鉛、カドミウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、錫、鉛、アンチモンおよびビスマスからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、もしくはこれらリチウムと合金化することが可能な元素を含む固溶体または金属間化合物により形成されていることに注目すべきである。

【0064】また、実施例1における試料No. 2および5を含めて、本実施例2における試料No. 9~17, 19~44, 46~50, 52~61, 63~68および70~72のように、50サイクル後の放電容量維持率が少なくとも90%で、優れたサイクル特性を示した。

【0065】このような優れたサイクル特性を示した負極材料において、固相Bが、アルカリ土類元素および遷移金属元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を含む固溶体または金属間化合物により形成されることが理解される。

【0066】なお、実施例2の表3, 表4および表5, 表6では示さなかったが、固相Bを形成する材質としては、 $Mg_2Si$ 、 $Mg_2Pb$ 、 $Mg_2Sn$ 、 $Mg_2Ge$ 等および $NiSi$ 以外の $FeSi_2$ 、 $CoSi_2$ 等の遷移金属元素の各種ケイ化合物が有望視される。

【0067】試料No. 65のように固相Aおよび固相Bからなる複合粒子において、固相Aを形成するケイ素は、リチウムと合金化することが可能である。 $Si$ を単独で宿主物質として負極に用いた場合（従来例1に相当）、初期サイクルにおける充電（初充電）容量は、表2で示したように $5600mAh \cdot cm^{-3}$ に、また $4000mAh \cdot g^{-1}$ を越える程極めて大きな値を示す。しかし、リチウムイオンが吸蔵されるにつれて、 $Si$ の結晶構造が変化する。すなわち、結晶の格子間距離が拡大し、体積膨脹は最高4倍程度まで達する。このような体積膨脹現象はケイ素の結晶粒界に亀裂を生ぜしめる。

【0068】初放電することにより、ケイ素は収縮するにつれて、初充電前よりも $Si$ 結晶粒は微細化する。このような微細化は、粒子相互間のオーミックな接触抵抗を増大させ、電子伝導性が低下する。その結果、放電時の負極の過電圧が大きくなり、初期サイクルの放電（初放電）容量は初充電容量の $1/2$ にも達しない。初放電容量として取り出せなかったリチウムは負極内に残存し、死にリチウムとなり、その後のサイクルにおいて放

電反応に関与し得なくなる。

【0069】第2サイクルでの充電時には、微細化により電気抵抗が高くなった $Si$ 粒子は合金化し難くなる。そして、電子伝導性が比較的高く、微細化が進まなかった $Si$ 粒子だけが合金化され、その充電容量は初充電時の20%程度にしかならない。第2サイクルの充電時にも $Si$ の微細化はさらに進み、それにつれて放電容量もさらに低下する。このように充放電を繰り返すことにより、20サイクルもしないうちに全く充放電が不能の状態になってしまう。この状態の負極は $Si$ の微細化により比表面積が増大するとともに、多量の死にリチウムが存在するので、熱的に極めて不安定で、安全性の面から懸念される状態といえる。

【0070】これに対して、試料No. 65の固相Bを形成する $NiSi_2$ は、ケイ素とは異なり、充放電により吸蔵、放出するリチウムは、結晶格子内で行なわれるため結晶構造の変化は殆んど認められない。そのため、結晶の膨脹、収縮は極めて小さく、結晶粒の微細化や死にリチウムの生成や比表面積の増大等は殆んど生じない。したがって、固相Aを形成する $Si$ が単独で負極材料として用いられた場合のように、サイクルにより放電容量が著しく低下する懸念は全くないが、放電容量が $250mAh \cdot g^{-1}$ 程度で、高容量化を志向した電池においては、満足できる負極材料とはいえない。また、このように放電容量が小さければ、高率充放電特性の点でも不利になると考えられる。

【0071】そこで、本発明のように、固相Aおよび固相Bからなる複合粒子において、固相Aが $Si$ により、かつ固相Bが $NiSi_2$ により形成されたリチウムの宿主物質を負極材料として用いた場合、 $Si$ と $NiSi_2$ とは、それらの界面において相互に強固に結着し、電気的にも導通し易い状態となっている。そして、充放電に際し、前述したように、 $NiSi_2$ の膨脹、収縮は $Si$ に比し、極めて小さいので、 $Si$ の膨脹、収縮を抑制する効果を発揮する。その結果、 $Si$ の膨脹、収縮の程度は、結晶構造上、復元可能な弾性的範囲内である2倍以内の体積膨脹に抑えられる。このように、 $Si$ の膨脹が抑制される分だけ、充放電により吸蔵、放出されるリチウム量は、 $Si$ 単独の場合より小さくなる。しかしながら、 $Si$ からなる固相Aの周囲を包み込むように電子およびリチウムイオン混合伝導体である $NiSi_2$ からなる固相Bが形成されているので、前述したように、 $Si$ と $NiSi_2$ とは電子移動が可能な状態にある。したがって、充電することにより、非水電解質側からリチウムイオンが $Si$ と $NiSi_2$ 内へ吸蔵されるに際し、電子が $Si$ と $NiSi_2$ 間で混成される電子雲から供給されるものと考えられる。したがって、 $Si$ と $NiSi_2$ とによるリチウムの吸蔵量の総和は、 $Si$ 単独の場合には及ばないものの、 $NiSi_2$ 単独の場合よりかなり大きくなる。

【0072】以上の説明から、サイクル特性が優れ、比較的高容量の従来例3の天然黒鉛および従来例4の $Mg_2Si$ に比べ、本発明による固相AをSi、固相Bを $NiSi_2$ で形成された複合粒子を負極材料に用いた場合、サイクルによる放電容量の低下が少なく、さらに高容量化できることが理解される。

【0073】次に、非水電解質二次電池用負極材料の安全性について、われわれが「はんだごて法」と称する試験方法で判定した。その方法は、前述した負極材料を評価するために、50サイクルの充放電試験を終了した試験セルを充電し、相対湿度5%以下の乾燥空気下のグローブボックス内で分解し、真空乾燥する。その後、セルケース1内に集電体3と一体成型された負極材料成型極5に約300℃に加熱した「はんだごて」を押し当てて変化を目視観察する。

【0074】従来例1のケイ素の場合は、白煙を若干上げたが発火、燃焼するには至らなかった。

【0075】従来例2のケイ素と炭素との複合物および従来例3の天然黒鉛の場合は、激しく燃焼する状態が認められた。

【0076】従来例4の $MgNi_2$ の場合は、外観上何等の変化も生じなかった。本発明による実施例1および実施例2の各試料はいずれも白煙の発生や発火、燃焼等の変化は全く認められず、安全性の面での信頼性が高いものと判断される。

【0077】したがって、本発明による固相Aおよび固相Bで形成された複合粒子からなる負極材料は、安全性が高く、サイクルによる放電容量の低下が少なく、かつ高容量であることが確かめられた。

【0078】(実施例3) 本実施例3においては、原材

料であるSiおよびNiの混合比率(at.%)を変えると同時に、粉碎による平均粒度とそれに伴う比表面積の変化が、充放電特性に及ぼす影響について検討した。

【0079】(1) 負極材料粉末の調製

原材料である粒状のSiおよびNiの混合比率を変え、おのおのの適切な融解温度に加熱したのち、実施例1と同様に得られたインゴットを粉碎し、篩分けにより、各平均粒径の粉末を調製した。

【0080】(2) 調製粉末の平均粒径

10 湿式のレーザー式粒度分布測定法により測定した。

【0081】(3) 調製粉末の比表面積

$N_2$ ガス吸着によるBET法で測定した。

【0082】(4) 調製粉末中のニッケルケイ化物の含有率

調製粉末を塩酸で溶解し、ジメチルグリオキシムのエタノール溶液を注加し、ジメチルグリオキシマトーニッケル(II)を沈澱させる重量分析により全Ni分を求め、 $NiSi_2$ として換算してその含有量とした。

【0083】(5) 負極材料の充放電特性の評価

20 実施例1と同様に、負極成型極を成型したのち、実施例1と同じ条件で試験セルを作製した。

【0084】その後、実施例1に準じた実施例2と同じ条件で充放電を50サイクル繰り返した。

【0085】これらの結果を表7にまとめて示す。また、実施例3の各試料と比較するため、従来例1乃至4の各試料を篩分けにより得られた各平均粒径の粉末とそれらの比表面積と充放電試験結果を表8にまとめて示す。

【0086】

【表7】

試料No	原材料 混合比率 (at.%)		加熱温度 (°C)	固相B 含有率 (wt%)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	比表面積 ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	初期サイクル			50 サイクル			放電容量 維持率 (%)
	Si	Ni					充電容量 ( $\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	放電容量 ( $\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	充放電 効率 (%)	充電容量 ( $\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	放電容量 ( $\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	充放電 効率 (%)	
74a	92	8	1450	30	100	0.0019	2381	2211	86	679	611	90	28
74b					50	0.0051	2515	2295	91	651	556	95	24
74c					40	0.012	3005	2456	82	866	778	90	32
74d					20	3	2356	2355	80	901	821	91	35
74e					1	8	2322	2314	79	870	699	80	30
74f					0.5	62	2899	2324	80	859	701	82	30
75a	89	1.1	1400	40	100	0.0022	2188	1977	90	2039	1937	95	98
75b					50	0.0055	2222	1983	89	2004	1924	96	99
75c					40	0.01	2444	2224	91	2267	2154	95	98
75d					20	5	2412	2195	91	2235	2123	95	98
75e					1	10	2405	2213	92	2224	2135	96	98
75f					0.5	45	2399	2210	92	2222	2111	95	98
76a	82.5	17.5	1350	60	100	0.0015	1711	1601	94	1635	1552	95	97
76b					50	0.0059	1682	1572	94	1688	1621	96	97
76c					40	0.011	1903	1792	94	1829	1756	96	98
76d					20	5.1	1889	1755	93	1810	1720	95	98
76e					1	9.9	1872	1768	94	1824	1733	95	98
76f					0.5	47	1905	1810	95	1848	1774	96	98
77a	69	31	1200	95	100	0.0025	1623	1411	87	1441	1383	96	98
77b					50	0.0052	1611	1421	88	1451	1378	95	97
77c					40	0.01	1798	1594	89	1627	1562	96	98
77d					20	4	1841	1833	89	1684	1600	95	98
77e					1	10	1839	1629	89	1680	1596	95	98
77f					0.5	47	1829	1615	88	1666	1583	95	98
78a	68	32	1200	97	100	0.0017	1212	915	75	944	897	95	98
78b					50	0.0049	1129	992	87	1002	962	96	97
78c					40	0.012	1348	1201	89	1239	1176	95	98
78d					20	5.7	1355	1182	87	1219	1158	95	98
78e					1	9.8	1385	1175	85	1212	1156	95	98
78f					0.5	47	1392	1169	84	1193	1146	96	98

【0087】

【表8】

型 類	負極材料 組 成	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	比表面積 ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	初 期 サ イ ク ル			50 サ イ ク ル			放電容量 維持率 (%)
				充電容量 ( $\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	放電容量 ( $\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	充放電 効 率 (%)	充電容量 ( $\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	放電容量 ( $\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	充放電 効 率 (%)	
従来例1a	Si	100	0.0025	4811	680	14	24	3	13	0
" 1b		50	0.0054	4798	650	14	15	2	13	0
" 1c		40	0.01	5522	811	15	11	1	9	0
" 1d		20	5	5318	823	16	14	1	7	0
" 1e		1	10.1	5415	844	16	17	4	24	0
" 1f		0.5	47	5311	850	16	14	5	36	0
従来例2a	Si + C	100	0.0031	1691	475	28	88	14	16	3
" 2b		50	0.0054	1711	451	26	91	15	17	3
" 2c		40	0.011	2255	601	27	110	21	19	3
" 2d		20	7	2169	559	26	115	25	22	4
" 2e		1	10	2214	584	26	121	38	31	7
" 2f		0.5	49	2267	589	26	109	34	31	6
従来例3a	C(天然黒鉛)	100	0.0021	491	447	91	445	443	100	99
" 3b		50	0.0052	484	451	93	447	446	100	99
" 3c		40	0.01	490	440	90	438	436	100	99
" 3d		20	4	488	448	92	445	444	100	99
" 3e		1	10	491	450	92	447	446	100	99
" 3f		0.5	51	490	449	92	446	445	100	99
従来例4a	$\text{Mg}_2\text{Si}$	100	0.0029	1159	465	40	452	451	100	97
" 4b		50	0.0054	1139	459	40	447	445	100	97
" 4c		40	0.011	1140	461	40	448	447	100	97
" 4d		20	9	1121	470	42	463	461	100	98
" 4e		1	10	1149	455	40	444	441	100	97
" 4f		0.5	49	1155	459	40	451	450	100	98

【0088】表7および8から、 $\text{NiSi}_2$ と想定した固相Bの含有率が30%の試料No. 74a~fは、50サイクル後の放電容量維持率が20~30%まで激減した。これに対し、試料No. 75a~f, 76a~f, 77a~fおよび78a~fのすべてが97~98%と高い値を保持している。試料No. 74a~fにおいては固相Bを形成する $\text{NiSi}_2$ 含有率が30%と低く、固相AのSi含有率が高くなることが、初期サイクルの充放電容量は大きい、サイクルによる放電容量の低下が著しくなったものと考えられる。固相Bに $\text{NiSi}_2$ が存在しても、その含有率が低ければ、充放電によるSiの膨脹、収縮を抑制することができないことを示している。

【0089】一方、固相Bを形成する $\text{NiSi}_2$ 含有率が高い例えば試料No. 78a~fにおいては、サイクルによる放電容量維持率は98%と極めて高いが、充放電容量は実施例2の試料No. 65および本実施例の試料No. 75a~f, 76a~fおよび77a~fと比較して必ずしも大きくない。これは固相Aを形成するSiの含有率が低過ぎたことに起因したものと判断される。

【0090】なお、固相Bを形成するニッケルケイ化物

を本実施例3においては、 $\text{NiSi}_2$ と想定したが、実際には、 $\text{NiSi}$ 、 $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ 、 $\text{Ni}_2\text{Si}$ 等多くの種類の存在する。しかし、これらを定量的に分離することは現状では不可能なので、主成分と考えられる代表的 $\text{NiSi}_2$ により説明した。

【0091】以上の結果から固相Bを形成するニッケルケイ化物( $\text{NiSi}_2$ として)の含有率は、40重量%以上、95重量%以下の範囲が適切である。なお、固相Bの含有率について、固相Aおよび固相BがそれぞれSiと $\text{NiSi}_2$ とにより形成される場合について詳述したが、本発明による実施例1および実施例2の各試料についても、固相Bの含有率が同じ範囲内において、優れた充放電特性が発揮される。

【0092】本実施例3および従来例1乃至4の各試料とも平均粒径を小さくするにつれて比表面積は大きくなる。

【0093】実施例3の各試料の平均粒径と初期サイクルおよび50サイクルの充放電容量との相関性について検証すると、平均粒径が100~50 $\mu\text{m}$ の範囲の場合と、40~0.5 $\mu\text{m}$ の範囲の場合とで明らかに差が認められた。すなわち、前者は後者よりも200 $\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-3}$ 程度充放電容量が低い。平均粒径が100~50

$\mu\text{m}$ と、粒径が大きくなることにより、固相内拡散に遅れが生じ、過電圧が大きくなって、充放電容量が低下するものと考えられる。

【0094】表4でも明らかなように、従来例1a～f乃至4a～fにおいて、従来例3a～fの天然黒鉛は、初期サイクルおよび50サイクルにおける充放電効率が極めて高く、サイクルによる放電容量の低下も極めて少なく、サイクル特性が優れた負極材料である。しかしながら、充放電容量は $500\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-3}$ にも達せず、高容量志向には適しない。これらの挙動は平均粒径を変えても殆ど影響されなかった。

【0095】従来例1a～fのSiおよび2a～fのSiとCとの複合物の場合は、サイクル特性が極めて劣り、平均粒径を変えても効果は認められなかった。

【0096】従来例4a～fの $\text{Mg}_2\text{Si}$ は初期サイクルにおける充放電効率は低い。従来例3a～fと同様に、サイクルによる放電容量の低下は少なく、50サイクルの充放電容量は、 $500\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-3}$ に達せず、高容量化に適しない。平均粒径を変えても効果は認められなかった。

【0097】これらの結果から、本発明による実施例の各試料が従来例より優れた充放電特性を発揮する負極材料になり得ることが理解される。

【0098】50サイクルの充放電試験を終了した本実施例3の各試料による試験セルを充電し、前述した「はんだごて法」により、各負極材料の安全性について判定した。その結果、試料No. 74a～fはすべて白煙の発生が認められた。これは、固相Bを形成する $\text{NiSi}_2$ の含有率が低いために、固相Aを形成するケイ素の膨脹、収縮を抑制しきれず、ケイ素単独の負極材料の場合と同様な挙動をしたものと考えられる。

【0099】試料No. 75a～f～78a～fにおいては、それぞれ平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ の試料No. 75a, 76a, 77aおよび78aの負極材料が僅かに白煙を発生するのが認められた。これら平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の場合、比表面積が $10\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ よりも大きいことから活性な表面部分が多いため、安全性の面で懸念がもたれる状態になったものと考えられる。

【0100】上記した以外の試料は、発火、燃焼は勿論、白煙の発生は全く認められず、実施例2における試料No. 65と同様に安全性の面でも問題のない負極材

料といえる。

【0101】したがって、実施例3の固相AがSiで、また固相Bが $\text{NiSi}_2$ で形成された各試料において、平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以上、 $40\mu\text{m}$ 以下の範囲であり、かつ比表面積が $0.01\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 以上、 $10\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 以下の範囲とすることが、安全性の面でも支障がなく、充放電特性が優れた負極材料であるといえる。また、これらの条件は、実施例3の各試料においては、前述したように、固相Bを形成するニッケルケイ化物の含有率が40重量%以上、95重量%以下の範囲が前提になっている。

【0102】(実施例4) 本発明による各実施例における試料断面の電子顕微鏡観察から、固相Aにより形成される核の周囲全面を必ずしも固相Bによって包み込んではいない。そこで、実施例2における試料No. 65および実施例3の各試料と同様に、固相Aがケイ素で、固相Bがニッケルケイ化物で形成された複合粒子において、粒子全表面に対して固相Aを形成しているケイ素の露出面積比率による充放電特性に及ぼす影響について検討した。

【0103】(1) 負極材料粉末の調製

原材料である粒状のSiおよびNiの混合比率を変え、適切な融解温度まで加熱し、実施例1と同様に粉末を得て、EPMA、電子顕微鏡観察等により、粒子表面の固相Aを形成するSiの露出面積比率が0, 2, 5, 10, 20, 40, 60, 80および100%となる試料を調製する。なお、Siの露出面積100%の試料としては、従来例1に相当するケイ素単独の負極材料を適用した。

【0104】(2) 負極材料の充放電特性の評価

実施例1と同様に、負極材料成型極を成型したのち、実施例1と同じ条件でコイン型の試験セルを作製した。

【0105】その後 $20^\circ\text{C}$ において $0.5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ で初充電したのち、0.5, 0.7, 1.4, 2.0および $3.0\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ と放電率を変えて、それぞれ3.0Vまで放電した。最も放電率が低い $0.5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ の場合の放電容量を100として、各放電率における放電容量の比率を求め、放電容量変化率とした。それらの結果を表9にまとめて示す。

【0106】

【表9】

試料No.	放電容量変化率(%)				
	Si露出面積比率(%)	0.7mA・cm <sup>-2</sup>	1.4mA・cm <sup>-2</sup>	2.0mA・cm <sup>-2</sup>	3.0mA・cm <sup>-2</sup>
79a	0	80	73	51	44
79b	2	100	93	87	75
79c	5	100	95	91	86
79d	10	100	96	92	88
79e	20	100	96	93	89
79f	40	100	96	95	90
79g	60	100	97	94	89
79h	80	100	96	95	90
79i	100	100	97	95	91

【0107】負極材料粉末の全表面積に対し、Siの露出面積比率が5%以上であれば、高率放電特性が優れていることがわかる。しかしながら、Siの露出面積比率が40%を越える程度までなると固相Aを形成するSi量が多くなり過ぎて、サイクル特性が劣化する問題が生ずる。したがって、粉末の全表面積に対するSiの露出面積比率は5%以上、40%以下の範囲に調整することが好ましい。この条件は高率放電だけでなく、高率充電においても有効である。

【0108】上記したように、粒子表面全体が固相Bを形成するニッケルケイ化物だけで被覆された場合、必ずしも高率充放電特性が優れない場合がある。粒子表面に適切な比率で、固相Aを形成するSiが露出していると、このSi部で多くのリチウムの吸蔵、放出が可能なので、ニッケルケイ化物と共に、全体として、リチウムの吸蔵、放出の速度が高くなり、高率充放電特性が向上するものと考えられる。

【0109】(実施例5) 実施例2の試料No. 65を負極材料に用い、正極材料として、リチウム含有コバルト酸化物、LiCoO<sub>2</sub>、リチウム含有ニッケル酸化物およびスピネル型リチウム含有マンガン酸化物、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を選んで、Fig. 2で示される公称780mAhの円筒型セル(総高50mm、外径17mm)を作製し、充放電サイクル試験を行なった。

【0110】図2において、正極板8と負極板10とを微孔性ポリプロピレン膜からなるセパレータ12を介して渦巻状に捲回した極板群の上下面にポリプロピレン製の上部絶縁板13および下部絶縁板14を取り付けた状態で、ニッケル鍍鋼板製のセルケース15内に収容する。正極板8に溶接されている正極リード片9の一端をポリプロピレン製ガスケット17を予め嵌着させた防爆

機構が組み込まれたカバー16の下面に溶接し、負極板10に溶接された負極リード片11の一端をセルケース15の内底面に溶接したのち、所定量の非水電解質の有機電解液を注入する。極板群内に有機電解液が吸収含浸されたのち、セルケース15上縁部とカバー16間をガスケット17を介して、液密、気密にシールし、絶縁外装(図示していない。)を施せばセルは完成する。

【0111】正極板8は前述した3種の正極材料粉末100重量部に導電剤カーボンブラック2.5重量部および結着剤としてポリ四フッ化エチレンの水性ディスパージョン溶液7重量部を練合したペーストを芯材のアルミニウム箔の両面にコートし、乾燥、ロール加圧したのち、所定寸法に裁断してチタン製正極リード片9をスポット溶接により取り付けた。

【0112】負極板10は、前述したように、固相AがSiにより、また固相BがNiSi<sub>2</sub>により形成された試料No. 65を負極材料として用い、結着剤にポリフッ化ビニリデン(以下PVDFと略記する。)と天然黒鉛粉末とを添加、練合して調製したペーストを芯材の銅箔の両面にコートし、乾燥、ロール加圧後所定寸法に裁断して銅製の負極リード片11をスポット溶接により取り付けた。

【0113】非水電解質として、コイン型試験セルで用いたものと同じ組成の有機電解液を用いた。すなわち、1mol・l<sup>-1</sup>の濃度になるように、LiPF<sub>6</sub>をECとDECとの等体積混合溶媒に溶解したものである。表10に正極材料と負極ペースト組成を変えた各試作セルの初期サイクルの放電容量に対する500サイクル充放電後の放電容量の維持率をまとめて示す。

【0114】

【表10】



正極活物質	負極ペーストの組成(重量%)			放電容量 維持率(%)
	負極活物質	PVDF	天然黒鉛	
LiCoO <sub>2</sub>	92	5	3	63
	90	5	5	80
	65	5	30	85
	45	5	50	83
	15	5	80	80
	10	5	85	75
LiNiO <sub>2</sub>	92	5	3	62
	90	5	5	81
	65	5	30	84
	45	5	50	83
	15	5	80	82
	10	5	85	70
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	92	5	3	62
	90	5	5	81
	65	5	30	84
	45	5	50	83
	15	5	80	82
	10	5	85	70

【0115】充放電試験は、20℃において0.2CmA(156mA)定電流で充放電を繰り返した。充電終了設定電圧は4.2Vとし、放電終止電圧は3.0Vとした。

【0116】表10から明らかなように、それぞれの正極材料において、負極ペースト内の天然黒鉛粉末の含有率が5～80wt%の範囲において、500サイクル経過後の放電容量の維持率が比較的高く、少なくとも80%を維持した。これらに対して、天然黒鉛粉末の含有率が5%未満の場合、電子伝導性が低く、過電圧が大きくなりサイクル特性が低下したものと考えられる。また天然黒鉛粉末の含有率が80wt%を越える程多くなると、リチウムの液拡散抵抗が増大することにより、極板内部で未反応部分が増加するためかサイクル特性が劣化するのである。したがって、天然黒鉛の含有率は5wt%以上、80wt%以下の範囲内に規制することが望ましい。ここでは天然黒鉛粉末について述べたが、その他にアセチレンブラックのようなカーボンブラック、人造黒鉛、メソフェーズカーボン小球体のような易黒鉛化炭素、繊維状黒鉛、難黒鉛化炭素等の炭素材を用いることができる。

【0117】また、非水電解質としてLiPF<sub>6</sub>のECとDECとの混合溶媒溶液からなる有機電解液により説明したが、電解質として過塩素酸リチウムLiClO<sub>4</sub>、四フッ化ホウ酸リチウムLiBF<sub>4</sub>、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムLiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、六フッ化砒酸リチウムLiAsF<sub>6</sub>等のリチウム塩および有機溶媒として、プロピレンカーボネートのような環状エステル、テトラヒドロフランのような環状エーテル、ジメトキシエタンのような鎖状エーテル、プロピオン酸メチルのような鎖状エステル等の一種類および二種類以上の混合溶媒を用いることを妨げるものではない。

【0118】さらにこれら有機電解液に限定されず、固

体ポリマー電解質やこれに可塑剤として有機溶媒を添加してゲル状をしたゲルポリマー電解質を用いる場合にも本発明は適用可能である。

【0119】また実施例において例示したセル形状は円筒型であったが、本発明はセル形状によって効果が変わるものではない。角型やシート状の薄型等においても同様な効果を奏することはいうまでもない。

【0120】さらに、正極材料としては実施例5で示した三種類に限定されるものではない。実施例1でも記したV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiS<sub>2</sub>、MoS<sub>2</sub>等にも適用できることはいうまでもない。

【0121】本発明による負極材料として各実施例における全試料はその原材料としてリチウムおよびリチウムと合金化することが可能な元素をそれぞれ二種類の場合について例示したが、必要に応じて、三種類以上の元素によって調製することを阻害するものではない。

【0122】

【発明の効果】非水電解質二次電池用負極材料として、固相Aにより形成される核の周囲の全面または一部を、固相Bによって包み込んだ複合粒子を用い、固相Aはリチウムまたはリチウムと合金化することができる少なくとも一種の元素、固溶体、または金属間化合物からなり、固相Bは固相Aとは組成が異なるリチウムまたはリチウムと合金化することが可能な元素を含む固溶体または金属間化合物からなるものであるものであるので、相内に残留するリチウムを殆どなくすることができることにより安全性を高めることができるとともに、相内へリチウムを多量に収容、拡散させることができ高容量で強負荷特性に優れた非水電解質二次電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による負極材料の充放電効率をはじめ電気化学的特性を評価するための、コイン型試験セルの縦断面図

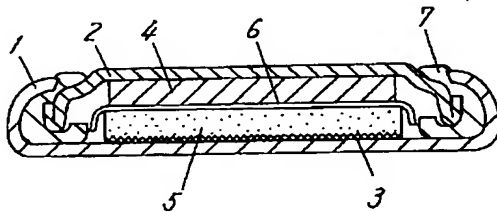
33

【図2】本発明による負極材料を用いた負極を備えた非水電解質二次電池の一実施例である円筒型セルの縦断面図

【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2, 16 カバー
- 3 集電体
- 4 金属リチウム極
- 5 負極材料成型極

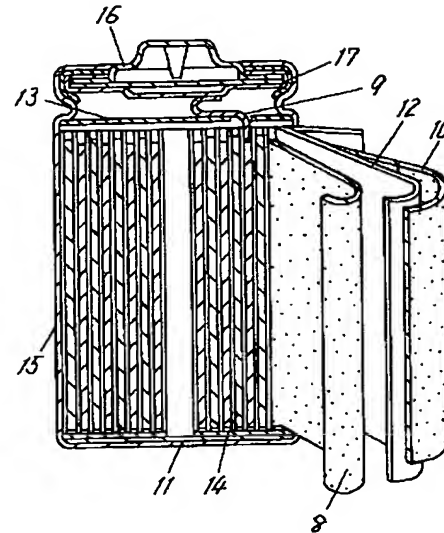
【図1】



34

- 6, 12 セパレータ
- 7, 17 ガasket
- 8 正極
- 9 正極リード板
- 10 負極
- 11 負極リード片
- 13 上部絶縁板
- 14 下部絶縁板
- 15 ケース

【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 0 1 M 10/40

識別記号

F I  
H 0 1 M 10/40

テ-マコード(参考)  
Z

(72)発明者 新田 芳明  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

Fターム(参考) 5H003 AA02 AA04 AA10 BB02 BB15  
BC01 BC05 BD02 BD04 BD05  
5H014 AA02 CC01 CC07 EE05 EE08  
HH00 HH01 HH06  
5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AJ12 AK02  
AL06 AL11 AL12 AM03 AM05  
AM06 BJ02 BJ03 BJ14 DJ12  
DJ15 DJ16 DJ17 HJ01 HJ06  
HJ07